

DERWENT-ACC-NO: 1989-336163

DERWENT-WEEK: 198946

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Pigment dispersant for coated paper -
comprises alkyl vinyl! ether! maleic acid deriv.
co-oligomer

PATENT-ASSIGNEE: RES DEV CORP JAPAN[SHKJ] , TOHO CHEM IND
CO LTD [TOHR],
TOKYO SHINJU KK[TOKSN]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0075896 (March 31, 1988)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PAGES | MAIN-IPC | PUB-DATE | LANGUAGE |
|---------------|-------|----------|-----------------|----------|
| JP 01250497 A | 005 | N/A | October 5, 1989 | N/A |

INT-CL (IPC): D21H001/34

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 01250497A

BASIC-ABSTRACT:

Pigment dispersant for coated paper comprises alkyl vinyl ether-maleic acid deriv. cooligomer of formula (I). R is (un)satd. 4-8C alkyl; X and Y are alkali metal, HN4- or organic NH4-ion or 2-4C alkyl; n is 3-60. Embodiment pref. the amt. of dispersant used is (e.g. 0.01-0.5% of pigments).

In an example CaCO3 (60 pts.wt., particle size 0.1-1.0 micron) is added to aq. soln. (40 pts.wt.) of (A) isoctyl vinyl ether-diethyl maleate cooligomer (deg. of saponification 72%, n is 4) to prepare aq. slurry with solid content of 60 wt.%. (Amt. of cooligomer is 0.1 wt.% of CaCO3). Slurry has

viscosity of 20
cps. In comparative example where (A) is replaced by methyl
vinyl
ether-diethyl maleate cooligomer (deg. of saponification
90%, n is 4), obtd.
aq. slurry has viscosity of 21,060 cps.

ADVANTAGE - Pigment dispersant has good dispersing effect
even at low concn.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/0

TITLE-TERMS: PIGMENT DISPERSE COATING PAPER COMPRISE ALKYL
POLYVINYL POLYETHER
MALEIC ACID DERIVATIVE CO OLIGOMER

DERWENT-CLASS: A14 A82 F09 G02

CPI-CODES: A04-F05; A04-F11; A12-B03A, F05-A06B; G02-A05C;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 3002 0041 0044 0047 0050 0053 0231 1384 1417
1419 2008 2585 2725
3273 0873 0875 0880 0882 1214
Multipunch Codes: 014 034 039 04- 06- 081 09& 09- 091 092 10&
10- 104 105 155
157 17& 230 231 244 27& 334 442 477 50& 575 583 589 59& 623
624 722 014 034 039
04- 06- 081 09& 09- 091 093 10& 10- 104 105 155 157 17& 230
231 244 27& 334 442
477 50& 575 583 589 59& 623 624 722 014 034 039 04- 06- 081
09& 09- 10& 10- 104
105 134 155 157 17& 230 231 244 27& 334 442 477 50& 575 583
589 59& 623 624 722
726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-149146

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-250497

⑬ Int. Cl. 4

D 21 H 1/34

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)10月5日

E-7003-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 塗被紙用顔料分散剤

⑯ 特願 昭63-75896

⑰ 出願 昭63(1988)3月31日

⑱ 発明者 布施 昭三 玖 千葉県市川市塩焼4-10-2 行徳ニューハイツ3-218

⑲ 発明者 富原 賢一 千葉県松戸市新松戸7-221 サンライトバストラルD-501

⑳ 発明者 清水 謙 千葉県八千代市勝田台3-49-4

㉑ 発明者 石上 裕 茨城県つくば市東1-1 工業技術院 化学技術研究所内

㉒ 発明者 鈴木 茂 東京都中央区銀座6-16-3 東京真珠株式会社内

㉓ 発明者 武内 恒一 東京都中央区銀座6-16-3 東京真珠株式会社内

㉔ 出願人 東邦化学工業株式会社 東京都中央区日本橋蛎殻町1-14-9

㉕ 出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉖ 上記1名の指定代理人 工業技術院化学技術研究所長

㉗ 出願人 東京真珠株式会社 東京都中央区銀座6-16-3

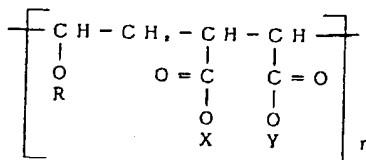
明細書

1. 発明の名称

塗被紙用顔料分散剤

2. 特許請求の範囲

一般式



[式中 R は炭素数4~8の飽和又は不飽和アルキル基であり、 X および Y はアルカル金属、 アンモニウムイオン、 有機アンモニウムイオン又はアルキル基(炭素数2~4)を示し繰り返し単位数 n は3~60である]で表わされるアルキルビニルエーテル~マレイン酸誘導体共低重合体からなることを特徴とする塗被紙用顔料分散剤。

3. 発明の詳細な説明。

イ. 発明の目的

[産業上の利用分野]

本発明は塗被紙用顔料分散剤に関する。更に詳し

くは分散性および安定性に優れ、 且つ高濃度でも低粘度の炭酸カルシウム分散体をより少量の使用量で得ることのできるような分散剤を提供するものである。

〔従来技術〕

従来、 アート紙やコート紙の塗工紙を得るために炭酸カルシウム、 クレー、 カオリンなどの如き各種顔料を分散剤と共に水に分散させ、 この分散液に合成ラテックス、 粉、 カゼイン等を顔料バイナダーとして使用していることは周知である。 塗工紙の製造において使用されているこれらの顔料は、 塗工紙に要求される高度な印刷適性、 光沢度等の品質向上の他、 経済性等から従来のクレー単独の使用から上記の如く、 炭酸カルシウムを含む顔料の使用が増加しつゝある。 又最近問題視されている保存中の変色、 変質防止のための中性抄紙化傾向がますます炭酸カルシウム使用の傾向を強めている。

かかる顔料の分散剤としては無機トリポリリン酸塩、 有機ポリアクリル酸塩が使用されている。 し

かしながら、このような印刷適性の向上等の目的に使用される炭酸カルシウムの顔料に対して良好な分散効果を示す分散剤が必要とされている。かゝる塗被紙用炭酸カルシウム等の分散剤としては一般に次のような要件が必要とされる。

(1) 経済性および塗被紙の品質の点で、少量の添加量で分散性のよい、高濃度で低粘度の分散液の調整が可能であること。

(2) 顔料分散液の粘度の経日安定性が優れていること。

[発明が解決しようとする問題点]

従来、炭酸カルシウムやクレーの如き塗被紙用顔料の分散剤としては、トリポリリン酸ソーダ、ヘキサメタリン酸ソーダ等の無機化合物の他、有機高分子系分散剤として、ポリアクリル酸ソーダ塩、アクリル酸～無水マレイン酸共重合体ソーダ塩、オレフィン～無水マレイン酸共重合体のソーダ塩等が単独又は併用されている。しかしながら、このような分散剤は分散効果や経日安定性の点で未だ満足できるものではない。

本発明によれば、炭酸カルシウム、クレー等の微粉体顔料を水に分散させるための優れた水溶性オリゴマー型分散剤が提供できる。既ち、側鎖アルキル基鎖長およびケン化度の異なる多数のマレイン酸誘導体とアルキルビニルエーテルとの交互共重合体ケン化物の同族体の中から個々の顔料に対して任意の分散剤を効果的に選び出して使用できるという利点がある。又、混合分散剤として混合顔料に対して汎用性を持たせることもできる。

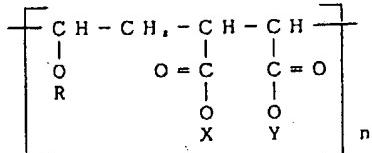
本発明に用いられる重合度分布幅の狭いアルキルビニルエーテル～マレイン酸誘導体共重合体はマレイン酸誘導体とアルキルビニルエーテルとの重合反応を連鎖移動剤および溶剤のいずれも用いないで塊状重合法に準じて急速に進行させることによって調整できる。一般にマレイン酸誘導体は各種のビニルモノマーと共に重合して交互共重合体を生成する。しかし、一般的な方法によって得られるマレイン酸誘導体とアルキルビニルエーテルとの交互共重合体は、重合度は高く、平均の継返し単位数は数十から千にまでおよぶ。そして、そ

ロ. 発明の構成

[問題点を解決する為の手段]

そこで、本発明者らは塗被紙顔料に対して優れた分散効果を有する分散剤を見出すべく鋭意研究した結果、

一般式



で示されるアルキルビニルエーテル～マレイン酸誘導体共重合体が界面活性作用による優れた分散効果を示し、これらの同族体を用いれば炭酸カルシウム、クレー等の塗被紙用顔料に対する優れた分散剤になることを見出し本発明に至った。[式中 R は炭素数 4 ~ 8 の飽和又は不飽和アルキル基であり、X および Y はアルカル金属、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオン又はアルキル基(炭素数 2 ~ 4)を示し繰り返し単位数 n は 3 ~ 60 である]

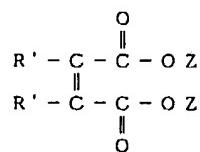
の分布幅は 2 ~ 数千と広いため、その用途は限られていた。そのため極めて低重合度のオリゴマーを得るには、得られた共重合体の分別沈殿処理が必要であった。

これに対し、上記のように重合反応を連鎖移動剤および溶剤を用いないで急速に進行させることによって、マレイン酸エステル等のカサ高い单量体の立体障害効果と相まって繰返し単位数の 2 のものを含むが、平均 3 ~ 60 の低重合度で、かつ分布幅の狭いオリゴマーが得られる。又、無水マレイン酸の如くカサ高くなない单量体を使用する場合でも、従来のテロメル化反によるよりも本法による n ははるかに小さくなり、カサ高な单量体ほど低重合反応が有効ではないが重合度 10 以下のオリゴマーを含む n が平均 11 以上數十以下のオリゴマーが得られる。

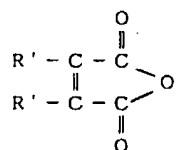
このアルキルビニルエーテルマレイン酸誘導体共重合体の製造に用いられるマレイン酸誘導体としては、マレイン酸および同様の不饱和酸、それらの無水物、塩、エステル、アミド等も使用する

ことができる。

これらは次の一般式



および



によって示され、各 R' は水素、メチル基およびエチル基から選ばれ、Z は水素、炭素数 2 ~ 4 のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又はアルカリ金属から選ばれるものである。

例としてはマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、ジメチルマレート、ジエチル・ジメチルマレート、モノメチル・モノメチルマレート、ジブ

としては、アンモニア、苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウムや、エチルアミン、モノエタノールアミン等の有機モノアミンがある。又、アルコールの例としては、エタノール、ブタノール、ジエチレングリコール等がある。これらは単独で又は 2 種以上混合して反応させることができる。
かかる本発明のアルキルビニルエーテル～マレイン酸誘導体共低重合体の塗からなる顔料分散剤は先に本発明者らが特許出願した。(特公昭 60-9850 号公報)

本発明者は、上記特公昭 60-9850 号公報の周辺技術を更に深く研究を行ったところ、後述の実施例 1 ~ 4 に示す如く、アルキルビニルエーテルのアルキル基炭素数 4 以上、又、本発明の共低重合体の繰返し単位数 n が 10 以上の場合にも炭酸カルシウム等の親水性顔料の分散剤として極めて優れた分散効果を示すことを見出した。

本発明の塗被紙用顔料分散剤は、水溶液、含水有機溶剤溶液および有機溶剤溶液の形で、炭酸カルシウム等の顔料に対して用いられる。通常、使用

チル・ジエチルフマレート、ジエチルプロピル・モノエチルフマレート、メチル・エチルマレート、モノメチル無水マレイン酸、ジエチル無水マレイン酸、メチルエチル無水マレイン酸、ジエチルマレイン酸ナトリウム、ジエチルフマール酸カリウム等が該当し、これらの物質の混合物も使用し得る。

又、交互共重合体のもう一方の構成成分であるアルキルビニルエーテルのアルキル基としては、炭素数 4 ~ 18 のものが用いられる。この例としては、エチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、1-ブチルビニルエーテル、イソオクチルビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル等があげられるが、好ましくは炭素数 8 ~ 12 のアルキルビニルエーテルが特に優れた分散効果を示す。

この様に得られた共低重合体はアルカリ又はアルコールでケン化ないしエステル化した後、常法によって精製する、この時用いられるアルカリの例

量は顔料に対して 0.005 ~ 1.0 % であり、好ましくは 0.01 ~ 0.5 % である。

【作用】

この様にして得られた塗被紙用顔料分散剤の特徴は次の通りである。

(1)一時的分散効果が優れている。(2)効果の持続性がよい。(3)低添加量で有効である。(4)低毒性であり、広範囲に使用可能である。

本発明による一般式に示したアルキルビニルエーテル～マレイン酸誘導体共低重合体はそのアルキル基の構造に特異性をもつものである。即ち、顔料粒子表面の疎水部にアルキル基が配向吸着し、低添加量で顔料粒子に負電荷を付与し、優れた分散効果と同時に顔料スラリーの流動性を改善する原因になっているものと考えられる。

本発明によって得られるアルキルビニルエーテル～マレイン酸誘導体低重合体は紙の内添サイズ剤として薄葉紙に使用される炭酸カルシウム、上質紙に使用されるクレーおよび壁紙等に使用される真珠光沢顔料の分散剤としても使用することがで

きる。更に、本発明の共低重合体は前述したごとく優れた分散作用を有するため、水性塗料の顔料分散剤としても使用できる。

〔実施例〕

以下に実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔実施例1〕

イソオクチルビニルエーテル93.6部、マレイン酸ジエチル103.3部に α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)3.3部を加えて、窒素気流下で、搅拌しながら145°Cで1時間重合反応を行った。この重合体の繰返し単位数nは沸点上昇法により平均4であった。この重合体のエステル基含量の0.8倍相当量の苛性ソーダを最少量の水にとかした水溶液を加え、加熱し、ケン化度72%の本発明の共低重合体(1)を得た。

〔実施例2〕

n-ブチルビニルエーテル60.1部、マレイン酸ジエチル103.3部、AIBN3.3部を実施例1と同じ反応条件で重合した後、重合体のエス

0倍相当量の苛性ソーダでケン化し、ケン化度90%の比較共低重合体(1)を得た。このものの繰返し単位数nは平均4であった。

〔比較例2〕

イソオクチルビニルエーテル93.6部、マレイン酸ジエチル103.3部にAIBN3.3部を加え、4時間重合反応を行った他は、実施例1と同じ条件で重合を行った。この重合体のエステル基含量の1倍相当量の苛性ソーダでケン化し、ケン化度90%の比較共重合体(2)を得た。このものの繰返し単位数nは平均200であった。

〔比較例3〕

メチルビニルエーテル58.0部、無水マレイン酸98.0部を加圧下で反応を行った他は、実施例3と同じ条件で重合を行った。この重合体をマレイン酸残基と当量の苛性ソーダでケン化し、比較共重合体ナトリウム塩(3)を得た。このものの繰返し、単位数nは平均200であった。

次に本発明の実施例と比較例の重合体について、炭酸カルシウム分散効果の測定効果を第1表に記

テル基含量の1.1倍相当量の苛性ソーダでケン化し、ケン化度96%の共低重合体(2)を得た。この繰返し単位数nは平均50であった。

〔実施例3〕

n-ブチルビニルエーテル50.1部、無水マレイン酸49.0部を窒素気流で、搅拌しながら95~135°Cで2時間重合反応を行った。このものの平均繰返し単位数nは平均26であった。この重合体をマレイン酸残基と当量の苛性ソーダでケン化し、共低重合体ナトリウム塩(3)を得た。

〔実施例4〕

n-ドデシルビニルエーテル63.7部、無水マレイン酸29.4部を実施例3と同じ反応条件で重合し、共低重合体ナトリウム塩(4)を得た。このものの繰返し単位数は平均7であった。

〔比較例1〕

メチルビニルエーテル35.0部、マレイン酸ジエチル103.3部にAIBN3.3部を加え、加圧下で反応を行った他は、実施例1と同じ条件で重合を行った。この重合体のエステル基含量の1.

成する。尚分散試験測定法は次の通りである。下記、第1表に示す重合体水溶液40重量部に、搅拌しながら、市販炭酸カルシウム(例えば、粒径0.1~1.0μ)60重量部を添加し、筒型分散濃度60重量%の炭酸カルシウム/水スラリーを得た。この場合、重合体の使用量は、炭酸カルシウムに対して0.1および0.5重量%の割合であった。次に、このスラリーに関し、その粘度をB型回転粘度計を用いて、20°C、30rpmの条件で測定した。

第1表 炭酸カルシウムの分散効果

| 実施例 | 分散剤 | | | 分散剤 添加量% | スラリー粘度 cps | |
|---------------------------|---|---------------------------|----------------------|---------------------------------|--|---|
| | 試 験 | R | n | | 分散直後 | 7日後 |
| 実施例1 ・ 2 | 共低重合体(1) 共低重合体(2) | イソオクチル n-ブチル | 4 50 | 0.1 0.5 0.1 0.5 | 20 15 70 65 | 23 15 71 80 |
| ・ 3 ・ 4 | 共低重合体(3) 共低重合体(4) | n-ブチル | 20 7 | 0.1 0.5 | 40 25 | 42 32 |
| 比較例1 ・ 2 ・ 3 ・ 4 | 比較共低重合体 (1) 比較共低重合体 (2) 比較共低重合体 (3) ポリacrylic acid ソーダ(社2) | メチル イソオクチル メチル - | 4 200 200 - | 0.1 0.5 0.1 0.1 0.5 | 21,060 10,150 6,030 5,120 7,075 6,020 200 130 | 社1 社1 社1 社1 社1 社1 23 150 |

(註1) 当初から高粘度の為経時測定は行わず

(註2) 市販の低分子量ポリアクリル酸ソーダ
(分子量5000)

次に、炭酸カルシウムのかわりにクレー(ULTRA WHITE, ENGELHARD社製、粒径2μ以下、92%)を用い、スラリー濃度として7.2重量%を採用し、さらにB型回転粘度計を6rpsで行った以外は同様にして実験を行った。第2表にその分散の測定結果を示す。

第2表 クレーの分散効果

| 実施例 比較例 | 分散剤 | 分散剤 添加量% | スラリー粘度 cps | |
|------------|--------------------|-------------|------------|--------|
| | | | 分散直後 | 7日後 |
| 実施例1 | 共低重合体(1) | 0.1 | 5,700 | 6,400 |
| | | 0.5 | 5,200 | 5,300 |
| # 2 | 共低重合体(2) | 0.1 | 7,700 | 10,500 |
| | | 0.5 | 7,500 | 9,000 |
| # 3 | 共低重合体(3) | 0.1 | 7,200 | 8,200 |
| | | 0.5 | 7,100 | 7,600 |
| # 4 | 共低重合体(4) | 0.1 | 6,000 | 6,700 |
| | | 0.5 | 4,100 | 4,100 |
| 比較例 | ポリアクリル酸ソーダ、分子量5000 | 0.1 | 10,900 | 25,000 |
| | | 0.5 | 8,000 | 18,000 |

ハ. 発明の効果、

第1表および第2表に示した様に本発明の共低重合体を塗被紙用顔料の分散剤に用いると低濃度でも顕著な分散効果を示していることが明らかである。

特許出願人 東邦化学工業株式会社